Aus der konservierenden Abteilung der zahnärztlichen
Universitäts-Klinik Frankfurt am Main

Leiter: Privatdozent Dr. K. Thielemann
Direktor: Prof. Dr. A. Kühn

Über die Haarrissigkeit zahnärztlicher Porzellane

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
einer hohen medizinischen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M.

vorgelegt von

Zahnarzt Erwin Sames
aus Darmstadt

Druck der Limburger Vereinsdruckerei G. m. b. H. in Limburg a. d. Lahn
1939

Aus der konservierenden Abteilung der zahnärztlichen
Universitäts-Klinik Frankfurt am Main

Leiter: Privatdozent Dr. K. Thielemann
Direktor: Prof. Dr. A. Kühn

Über die Haarrissigkeit zahnärztlicher Porzellane

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
einer hohen medizinischen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M.

vorgelegt von

Zahnarzt Erwin Sames
aus Darmstadt

Druck der Limburger Vereinsdruckerei G. m. b. H. in Limburg a. d. Lahn
1939

Referent: Dozent Dr. Thielemann.

Dekan: Prof. Dr. Schmieden.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über die Haarrissigkeit zahnärztlicher Porzellane.

Um zu diesem Thema Stellung nehmen zu können, wollen wir zuerst einmal einen kleinen Ausflug in das Gebiet der großen Keramik unternehmen und uns hier einige Tatsachen vor Augen führen.

Jeder hat schon einmal einen Porzellangegenstand, ich denke z. B. gerade an einen Porzellanteller, in seinen Händen gehabt, der viele kleine Sprünge aufzuweisen hatte. Diese waren doch sicherlich früher einmal nicht auf dem Teller, denn sonst hätte ihn ja kein Mensch gekauft. Also ist diese Rißbildung doch wahrscheinlich erst später, vielleicht sogar durch den Gebrauch entstanden.

In der Kunstkeramik allerdings nutzt man das Auftreten dieser inneren Spannungen aus, um kleinste Risse auf der Oberfläche zu erzielen. Ich erinnere hier nur an die Craquelé-Arbeiten (D r u m).

Diese Tatsache der Rißbildung, wie sie nun bei Gebrauchsporzellan auftritt, soll nun näher beleuchtet und dann auf das Gebiet der zahnärztlichen Porzellankunde übertragen werden.

Ein Porzellan sezt sich, wie ja bekannt, aus drei Werkstoffen zusammen:

1. aus dem Kaolin,
2. aus dem Quarz,
3. aus dem Feldspat.

Das Kaolin: ($Si\,O_2 \,.\, Al_2\,O_3 \,.\, 2\,H_2\,O$) ist der Hauptbestandteil des eigentlichen Porzellans.

Kaolin, ein Zerfallsprodukt, entsteht durch die Verwitterung feldspathaltiger Gesteine, wie Gneis, Granit, Porphyr.

Sein hoher Schmelzpunkt von 1750° C. verleiht dem Porzellan beim Brennen seine Standfestigkeit und ist außerdem für das opake Aussehen verantwortlich zu machen.

Kaolin ist weiß und behält auch beim Brennen seine weiße Farbe. Seine große Quellbarkeit ist außer gewissen Zusätzen organischer Art (Dextrinen) der Grund zu der guten Verformung der Porzellanmasse.

Als zweiter wichtiger Bestandteil trägt der Quarz ($Si\ O_2$) wesentlich zur Härte des Brenngutes bei. Quarz kommt in der Natur rein als Quarzsand vor und wird dann zur Porzellanbereitung nur zerkleinert.

Des öfteren ist eine Verunreinigung des Quarzes durch Eisenoxyde zu bemerken, die dann seine Unbrauchbarkeit bedingen.

Auf eine Eigentümlichkeit des Quarzes soll hier noch hingewiesen werden, die für den Brennvorgang von Bedeutung ist. Bei Überhitzung tritt eine Volumvergrößerung des Quarzes ein, die bis zu 18 % betragen kann und dann zu einer Auflockerung des Brenngutes führt.

Der dritte in der großen Keramik allgemein als Flußmittel verwandte Rohstoff ist der Feldspat (Orthoklas $6\ Si\ O_2\ .\ Al_2\ O_3\ .\ K_2\ O$). Sein Schmelzpunkt liegt bei 1250° C.

Durch Hinzufügen des Feldspates wird der durch Kaolin und Quarz sehr hohe Brennpunkt herabgesetzt. Eine noch stärkere Herabsetzung des Schmelzpunktes einer Porzellanmasse wird durch Hinzufügen von bestimmten Verbindungen erreicht, so zum Beispiel:

Kaliumcarbonat
Natriumcarbonat
Kaliumphosphat
Borax
Bleioxyd u. a. m.

Die Zusammensetzung, auch „Versatz" genannt, sieht bei einem Hartporzellan nach I 1 g folgendermaßen aus:

Kaolin	55	Teile
Quarz	23	„
Feldspat	22	„

Mittelschmelzendes Porzellan:

Kaolin	40	Teile
Quarz	25	„
Feldspat	35	„

Zahnärztliches Porzellan:

Kaolin	2— 5	Teile
Quarz	35	„
Flußmittel	65—68	„

Nach S. Watts:

Feldspat	81	Teile
Quarz	14	„
Kaolin	5	„

Flußmittel setzen sich zusammen aus:

Feldspat und Zusätze von Natriumcarbonat,
Bleioxyd,
Borax u. a.

Als Vergleich der Versatz eines Natriumglases:

Quarz	75	Teile
Kalkstein (Calciumcarbonat)	12	„
Natriumcarbonat	13	„

Man sieht deutlich, daß das zahnärztliche Porzellan kein wirkliches Porzellan ist, sondern nur ein unvollkommenes Glas.

Die Entscheidung, ob Porzellan oder Glas, ist nach J. W. Meller und A. Zoellner gefällt durch das Vorhandensein der Sillimannitkristalle von der Form $Al_2O_3 . SiO_2$, die als Charakteristikum des echten Porzellanes aufzufassen sind.

Heute steht jedoch fest, daß es sich hier um Mullit handelt von der Formel $3\,Al_2O_3 . 2\,SiO_2$. (Diese Mullitnadeln, die durch das Herauslösen vermittels Flußsäure übrig bleiben, sind mikroskopisch bei Temperaturen über 1300° C. sichtbar.

(Parmelee, Amblog, Navratil, Fessler.)

Moral untersuchte daraufhin Fabrikzähne, konnte aber nirgends dieses Sillimannit nachweisen. Im Gegensatz hierzu steht v. Glaß, der auch im künstlichen Zahn Sillimannitkristalle gefunden hat und glaubt, dadurch mit Recht von Porzellan-Zähnen sprechen zu dürfen.

Nun zu den Glasuren übergehend, die ja den Scherben erst zum „eigentlichen Porzellan" erheben, so sind diese nach Salmang „als leichtflüssige Gläser von äußerst wechselnder Zusammensetzung" anzusprechen. Allen gemeinsam ist das Oxyd Kieselsäure.

Auf die Einteilung der Glasuren im einzelnen näher einzugehen, dürfte zu weit führen. Kerl z. B. kennt zwei große Gruppen: bleihaltige und bleifreie Glasuren, die wiederum in verschiedene Unterabteilungen aufgeteilt werden.

Ilg bezeichnet die Glasur als Bindeglied zwischen zahnärztlichem Porzellan und dem gewöhnlichen Glas. Dementsprechend ist auch die Zusammensetzung: außer Feldspat führen hohe Zusätze von chemischen Flußmitteln wie Bleioxyd, Borax usw. zu dem verhältnismäßig niederen Schmelzpunkt.

Diese Bestandteile der Glasurmasse in bestimmtem Verhältnis gemischt, werden dann fein zerrieben und vorgebrannt, um wiederum durch Zermahlen in Kugelmühlen auf fast kolloidale Korngröße gebracht zu werden. Dieses Vorbrennen, auch „Fritten" genannt, ist notwendig bei allen Glasuren, die wasserlösliche Stoffe, z. B. Alkali und Borsäure enthalten.

Fehr zeigt auch, daß bei mehrmaligem Vorbrennen der Einzelbestandteile diese leichter flüssig werden, d. h. der Schmelzpunkt wird allgemein herabgesetzt.

Gill fand, daß Gestalt und Größe der Porzellankörner von Einfluß auf die chemische Reaktion und auf die Struktur des fertigen Produktes sind. Vibration der Masse scheint die größte Dichte und die geringste Kontraktion beim Brand zu ergeben. Eisenberg hat in seiner Arbeit nachgewiesen, daß auch die Glätte der Oberfläche von dieser Vibration abhängig ist.

So vorbereitet müssen die Glasurmassen, hier besonders die zahnärztlichen, zwei Anforderungen genügen:

1. sie müssen wasserklar sein,
2. bei relativ niedriger Temperatur Spiegelglanz erreichen.

Die Farblosigkeit hängt ab von der chemischen Reinheit der dazu verwandten Rohmaterialien. Am häufigsten liegen Verunreinigungen des Feldspates durch Eisenoxyd vor. Um keine Verfärbung durch Fe_2O_3 zu erhalten, dürfen nach Rieke und Faust nicht mehr als 0,35 % in der Porzellanmasse enthalten sein. Auch Titan wirkt sich ungünstig aus, ist aber bis zu 0,68 % unschädlich.

Was die Härte der Porzellane betrifft, so gehören alle gebrannten Porzellane nach Ilg durchschnittlich der Nr. 7 der Mooss chen Härteskala an, Glasuren z. T. der Nr. 8.

Im Vergleich hierzu steht ein Messerstahl, der ja nicht in das Porzellan eindringen und keine Spuren hinterlassen darf, an fünfter Stelle.

Die Druckfestigkeit beträgt nach Falk bei Hartporzellanen 4000—8000 kg/cm², bei Vita 930° Masse 4600 kg/cm².

Ilg zeigt auch noch, daß ein hochschmelzendes Porzellan bei Biegungsbeanspruchung weniger leicht bricht als ein mit viel Flußmittel versetzter Porzellankörper.

In den mannigfachen Verschiedenheiten der Porzellan- und Glasurmassen, sowohl in physikalischer wie auch in chemischer Beziehung, sind die Schwierigkeiten des fehlerlosen Brennens und damit der späteren Dauerhaftigkeit zu suchen, die dreifacher Art sind:

1. die innige chemische Verbindung,
2. Vermeiden von Rissigkeit und Abblättern beim Abkühlen,
3. Vermeidung von Blasenbildung, Mattwerden, Verräuchern.

Zu 1. ist zu bemerken:

Die einfache Adhäsion kann die innige Verbindung von Glasur und Scherben nicht herbeiführen.

Beide Körper haben ja als Silikatsinterprodukte ähnliche chemische Beschaffenheit, nur daß die eine Masse flußmittelreicher ist als die andere.

So ist die oberste Schicht des Scherbens einer Auflösung unterworfen. Es entsteht eine Zwischenschicht zwischen Scherben und Glasur.

Heger ist nun der Auffassung, daß es weniger diese Zwischenschicht ist, die einen Spannungsausgleich von Scherben und Glasur bewirkt, sondern die leichtschmelzenden Fritten der Glasur scheinen mit den anderen Glasurbestandteilen in komplizierter Form zusammenzutreten, und zwar so, daß die verschiedenartige Verteilung von Fritte und Mühlversatz verschiedene Spannungen (bis zu 100 %) zwischen Masse und Scherben hervorruft, auch wenn die chemische Zusammensetzung die gleiche ist. Es findet also eine Änderung der Konstitution der Glasur statt, die gleichzeitig eine Änderung der Wärmeausdehnung und der Elastizitätszahl zur Folge hat.

Allein dieser chemische Verband genügt erfahrungsgemäß nicht, um eine einwandfreie, glatte, festsitzende Glasur zu erzielen. Maßgebend sind die Ausdehnungskoeffizienten von Scherben und Glasur.

Ist nun der Ausdehnungskoeffizient des Scherbens größer als der der Glasur, so zieht sich beim Abkühlen der Scherben stärker zusammen und drückt nun das Glasurteilchen, das ja wie verzahnt in dem Scherben drinsteckt, von allen Seiten zusammen.

Unter der Einwirkung dieser Druckspannung kommt es zum Abblättern oder Abplatzen der Glasur.

Ist nun der Ausdehnungskoeffizient des Scherbens kleiner als der der Glasurmasse, so zieht sich der Scherben beim Abkühlen weniger zusammen. Infolge ihrer stärkeren Schwindung kommt die Glasur in Zugspannung. Dadurch reißt diese in viele kleine Stücke, bleibt aber infolge ihrer chemischen Umwandlung auf dem Scherben sitzen. Man merkt lediglich an dem Auftreten von vielen kleinen Rissen, sogen. „Haarrissen", etwas von dem „inneren Kampf", der sich hier abspielt.

Da die Druckfestigkeit dieser Silikatschmelzen ungefähr 12—20mal so groß ist als die Zugfestigkeit, so ist das Auftreten von Haarrissen z. B. häufiger als das Abblättern (S a l m a n g).

Aus diesem Grunde müssen Scherben und Glasur gut zueinander passen, d. h., die Ausdehnungskoeffizienten müssen möglichst gleich sein, darüber hinaus müßten im Idealfalle die Ausdehnungskoeffizienten der Masse und des Scherbens bei den verschiedenen Temperaturen auch denselben Schwankungen unterworfen sein. In Wirklichkeit trifft dies ja nicht zu. Nach S a l m a n g tritt eine weitere Spannungsauslösung ein durch die verschiedene Wärmeausdehnung der einzelnen Schichten. Durch die Entmischung bei entstehender Kristallbildung wird eine neue Spannung innerhalb der Struktur des Brenngutes ausgelöst. Sie kommt aber nur dann zustande, wenn das Glas ein anderes spezifisches Volumen hat als die aus ihm entstehenden Kristalle.

Schließlich darf man nicht vergessen, daß Brennvorgang und Abkühlung einen großen Einfluß auf die Haltbarkeit der Glasur ausüben.

In diesem Absatz sollen nur einige Punkte herausgegriffen werden, die diese Vorgänge kurz beleuchten.

Als allgemeiner Grundsatz gilt: das Brennerzeugnis ist das Produkt aus Brenntemperatur und Brennzeit.

F e l c h e r hat nachgewiesen, daß bei Erreichen des Schmelzpunktes in zu kurzer Zeit an der Oberfläche Garbrand

auftritt, der infolge seiner Verglasung das Entweichen von CO_2 und von Wasserdampf verhindert.

Nach Gill kann man beim Brennen folgende Stufen unterscheiden:

I. chemische Vorgänge,

II. physikalische Vorgänge.

Zu I:

1. Verdampfen des Wassers, das zur plastischen Gestaltung der Masse notwendig war (93° C. bis 316° C.).

2. Abgabe des chemisch gebundenen Wassers (482—649° C.).

3. Zersetzung der organischen Bestandteile bis 760° C.

4. „Gills rauchende Periode." (482—871° C.).

5. Abbau der Flußmittel (Soda, Calciumcarbonat, Pottasche (316—927° C.).

6. Flußmittel gehen unter Abgabe von CO_2 in Lösung, es ergeben sich Verbindungen mit niederem Schmelzpunkt (760° C. bis 1038° C.).

Zu II:

1. Leichte Kontraktion: schmelzende Bestandteile füllen die kleinen Hohlräume aus.

2. Nach Abkühlen Härtezunahme.

3. Abnahme der Porosität.

Die unter 1. genannte Kontraktion teilt Falk ein in:

1. Trockenschrumpfung: sie tritt ein beim Austrocknen des Wassers vor dem Brand und ist sehr gering.

2. Brennschrumpfung: sie entsteht durch Zusammensintern der Massen und kann bis zu 40 % betragen. Sie verläuft in Richtung der größten Masse.

Der nach Erreichen der Brenntemperatur beginnenden Abkühlung ist größte Aufmerksamkeit zu schenken, da hiervon die Haltbarkeit der Glasur im wesentlichen abhängt.

Es treten sogen. „Kühlspannungen" auf, die dann entstehen, wenn die Temperatur zu schnell herabgedrückt wird, so daß die Glasur keine Zeit findet, das Gleichgewicht in sich selbst herzustellen, das dieser augenblicklichen Temperatur entspricht. Dieser ganze Vorgang muß sich aber unterhalb des Transformationspunktes abspielen. (Transformationspunkt: Übergang vom plastischen in den spröden Zustand.) Erwärmt

man etwas über diesen Punkt, so kann durch nachträgliches, langsames Abkühlen eine Entspannung erreicht werden. Eine solche Abkühlung nennt man „Kühlen".

Closkey empfiehlt deswegen beim Brennen zahnärztlicher Massen das Brenngut unter allen Umständen im Ofen abkühlen zu lassen und die Anzahl der Brände auf ein Minimum herabzudrücken, da durch diese Maßnahmen die Festigkeit wesentlich gesteigert werden kann.

Steger hat an Glasuren Entspannungstemperatur, Anfang und Ende der kritischen Zone gemessen und folgende Ergebnisse erhalten:

Beginn der Entspannung	Beginn d. krit. Zone	Ende	Ausgleichs-temperatur	Beginn d. merkbaren Erweichung
Steingutglasuren:				
340—480	390—400	430—560	410—515	430—600
Weichporzellanglasuren:				
530—570	540—670	620—700	580—680	760—770
Hartporzellanglasuren:				
670	680	760	720	780

Vollkommene und ideale Entspannung kann es bei Glasuren nicht geben, da infolge der Auflösungszonen des Scherbens und der damit verbundenen verschiedenartigen Zusammensetzung dieser Schichten (Zunahme von $Si\,O_2$ und auch $Al_2\,O_3$) eine Abnahme der Wärmeausdehnung festzustellen ist.

Diese Stellen der nun auftretenden Zug- und Druckspannungen sind innerhalb der Glasur sehr unregelmäßig verteilt.

Für die gute Haftfähigkeit einer Glasur ist sein Ausdehnungskoeffizient ausschlaggebend, der abhängig ist von dem Zusatz an Oxyden.

Nach R. Rieke und F. P. Hall ergibt sich hier nun folgende Reihe:

$Na_2\,O$; $K_2\,O$; $Ba\,O$; $Pb\,O$; $B_2\,O_3$; $Zn\,O$; $Ca\,O$; $Fe_2\,O_3$ $Al_2\,O_3$; $Mg\,O$; $Si\,O_2$.

Wird nun eine Glasur allen physikalischen Forderungen gerecht, so bleibt dann doch noch die zweite Frage zu beantworten: wie verhält sich ein Porzellan chemischen Einflüssen gegenüber?

Auch diese Frage ist von der keramischen Industrie einer Lösung zugeführt worden. Sie hat es jedenfalls verstanden, ihre Erzeugnisse dem jeweiligen Verwendungszweck anzupassen, da sie ja durch die Fülle der Rohmaterialien in ihrer verschiedenartigen Zusammensetzung immer variieren kann. Nicht ganz so leicht war es, auch die zahnärztlichen Massen so aufzubauen, daß sie der Mundflüssigkeit standhalten. Nähert sich aber ein Porzellan einem Glas, desto weniger indifferent ist sein Verhalten dem Speichel gegenüber.

Ilg hat nachgewiesen, daß alkalihaltige Gläser freies Alkali an destilliertes Wasser abgeben. Genau so verhalten sich zahnärztliche Massen, die ja glasähnlich sind. Diese Erscheinung dürfte auch der Grund sein für die im Verlauf der Zeit rauh und unansehnlich werdende Oberfläche der Glasur, wie dies z. B. bei der Jenkins-Masse festzustellen ist.

Bredel ist es gelungen, alkalifreie Glasuren herzustellen. Als Basis verwendet er lediglich ein Molekül Ca O. Betriebstechnisch heißt dies: Porzellanglasuren, die gänzlich frei sind von Feldspat und nur als Kalkspat, Kaolin und Quarzsand gemischt sind. Diese von ihm angegebene Porzellanmasse hat folgende Zusammensetzung:

45 Teile Tonsubstanz
35 „ Quarz
20 „ Feldspat

und wurde hergestellt aus:

680 Ströbelspat
350 Dörentruper Sand
128 Zettlitzer Kaolin
360 Kennitzer Osmose-Kaolin
476 Brötewitzer Kaolin.

Nach Bredel, Dannheim, Salmang ist auch die Zusammensetzung der Masse verantwortlich zu machen für das Auftreten von Haarrissen. Sie haben nachgewiesen, daß Glasuren, deren Si O_2-Gehalt unter 3 % liegt, die Haarrissigkeit wesentlich begünstigen.

Eine andere Beeinträchtigung der Haltbarkeit des Porzellans und eine Förderung seiner Haarrissigkeit ist gegeben durch die Aufnahme von Wasser und dadurch wiederum bedingt eine Volum-Zunahme. (Schurecht und Pole.) Das Bureau of

Standards hat diese noch schwebenden Fragen angegangen und seine Untersuchungen ergaben, daß bei zunehmendem Kalkgehalt eine größere Neigung für Wasseraufnahme besteht. Gefördert wird diese Hydration noch durch die Porosität des Scherbens, die aber für sich allein gesehen unmittelbar mit der Bildung von Haarrissen zusammenhängt. Salmang spricht nur dann von einem dichten Porzellan, wenn seine Wasseraufnahme unter 1 % liegt.

Nachdem nun all diese Fragen durchgesprochen worden sind, taucht noch die eine Frage auf, ob nicht irgendwie eine Möglichkeit besteht, unsere Porzellane, bevor sie in Gebrauch genommen werden, einer Prüfung, die sich vor allen Dingen auf die Haarrissigkeit erstreckt, zu unterziehen.

Schurecht und Pole schlagen deswegen das Auskochen von Glasuren im Autoklaven vor. Bei dieser Methode reißen nur die Glasuren, die später im Gebrauch ebenfalls rissig werden.

Harkot baut seine Prüfmethode auf der Temperatur-Wechselempfindlichkeit glasierter Scherben auf. Diese wird oft mehr von seiten der Masse, als von der Glasur her beeinflußt. Sie äußert sich dann in der Rißbildung. Hierbei zeigt sich noch folgendes: Sehr glatte Glasuren reißen eher als weniger glatte.

Bei der Harkotschen Prüfung kann leicht eine Täuschung auftreten. Zwischen 100—400° C. besteht eine ausgesprochene Neigung zur Haarrißbildung, die jedoch beim Abkühlen auf Zimmertemperatur meist infolge der Cristoballitumwandlung in eine mehr oder weniger starke Neigung zum Abspringen übergeht. Dadurch kann die vorher eingetretene Rissebildung nicht mehr sichtbar sein, auch Farblösungen können hier keine Aufklärung bringen, da die Risse durch die Umwandlung der Zug- in Druckspannung so eng zusammengedrückt werden, daß sie vollkommen unsichtbar sind. Erwärmt man nun vorsichtig auf 200—300° C, dann treten die Risse wieder deutlich auf.

Trautmann leitete, um das Auftreten von Haarrissen festzustellen, Dampf mit einer Spannung von 4 Atm. von außen in ein Druckgefäß ein und beobachtete, daß Glasuren um so schneller rissen, je höher die Dampfspannung war.

Nach Harkot brauchen Glasuren, die bei einer Abschreckung von 130—150° C reißen, im Dampf von 1 Atm. 1—4

Stunden, im Dampf von 3—4 Atm. nur die halbe Zeit. Unbedingt haarrißfreie Glasuren müssen dann 3—4 Atm. 15—20 Stunden aushalten.

Kommt nun das Prüfgut bei diesen Versuchen mit Wasser in Berührung, so war das Netz der Haarrisse noch dichter. Einige Amerikaner beobachten, daß unter Wasser stehende Prüfkörper die Dampfbehandlung länger aushalten konnten, ohne rissig zu werden.

Wie vorher schon erwähnt, Schurech und Pole, so führt auch Wright das Entstehen der Haarrisse auf die Fähigkeit des Scherbens zurück, kleinste Mengen von Wasser zu binden. Dieser Auffassung schließen sich ebenfalls Rieke und Schade an.

In ihrer Versuchsreihe beweisen Pfaff und Rath, daß bei Anwendung von vier Grundglasuren sich die Haarrissigkeit folgendermaßen verhält:

Grundglasur	Al_2O_3	$Si\ O_2$	Haarrisse
I	0,6	6,0	keine
II	1,2	6,0	zunehmende Haarrissigkeit.
III	1,2	12,0	
IV	0,6	12,0	

Es zeigt sich nun, daß bei einem Verhältnis $Si\ O_2 < Al_2 O_3 : 10$ keine Haarrisse auftreten, während das Verhältnis $Si\ O_2 > Al_2\ O_3 : 10$ deutliche Haarrissigkeit erkennen ließ.

Die Stärke der Haarrissigkeit nahm gleichmäßig zu in Richtung auf Grundglasur IV.

Steger führt das Auftreten der späteren Haarrissigkeit auf eine molekulare Umwandlung des Porzellans zurück, die bei gewöhnlichen Temperaturen vor sich geht.

Eine weitere Erklärung des nachträglichen Reißens der Glasur ist vielleicht in der Bildung von nicht sichtbaren Kristallkeimen zu sehen, wie sie von G. Keppeler für das Glas angenommen wird. Diese Keime sind der Ausgangspunkt für die Entglasung der Glasur, da allgemein die Wärmeausdehnung eines kristallisierten Körpers anders ist, als die Wärmeausdehnung desselben Körpers im amorphen Zustand.

In einer Arbeit weist auch Ilg darauf hin, daß sowohl Grund- wie Glasurmasse aufeinander abgestimmt sein müssen.

Es war ihm z. B. unmöglich, Neopakmasse von Hutschenreuther mit Vita-Porzellanmasse zu kombinieren.

Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen kam es darauf an festzustellen, ob handelsübliche Massen in der verschiedensten Art zusammengebracht Dauerbeanspruchungen, ähnlich wie sie von Harkot und Trautmann verlangt werden, gewachsen sind.

Die Porzellanzähne wurden, wie aus der weiter unten folgenden Tabelle ersichtlich ist, im Wienand-Ofen bei der entsprechenden Temperatur gebrannt und langsam abkühlen lassen.

Dann wurden die Präparate in einem gewöhnlichen Vulkanisierkessel (Brinzer) gebracht, in den ein Dreifuß mit daraufstehendem Behälter zur Aufnahme der Proben eingelassen war.

Sechs Stunden lang konnte ein Dampf von 8 Atm. auf das Porzellan einwirken. Nach erfolgter Abkühlung wurden die Proben in eine 20%ige Chromsäurelösung 20 Minuten eingelegt und dann abgewaschen. Nach Ilg und Eisenberg ist diese Färbemethode zur Untersuchung die brauchbarste.

So vorbereitet, konnte man z. T. schon mit dem unbewaffneten Auge das Auftreten von Haarrissen feststellen. Da ja Untersuchungen mit durchfallendem Licht bei Porzellan nicht möglich sind, mußte zur genaueren Betrachtung der bisher nur gefärbten Glasur-Oberfläche auffallendes Licht herangezogen werden.

Sehr erschwert wird diese Betrachtung der Porzellanoberfläche durch ihre Krümmung, so daß man nur durch das Aneinanderreihen kleinster Oberflächenausschnitte, die ja dann fast eben verlaufen, ein Gesamtbild der Oberfläche erhalten kann. Durch diese Höhenschwankung bedingt, hat auch die bei den Mikrophotogrammen auftretende Unschärfe eine Erklärung gefunden.

Die Präparate wurden im Busch „Metaphot", Modell 500, mit senkrecht zum Objekt auffallendem Licht untersucht.

Die Zähne, an denen die Versuche vorgenommen wurden, waren die handelsüblichen Porzellanzähne der verschiedenen Arten der Firma Vita-Zahnfabrik G. m. b. H. (vorm. Dr. Hiltebrandt Zahnfabrik) in Essen und der Firma Wienand in Sprendlingen b. Frankfurt a. M.

In der nun folgenden Tabelle erfolgt eine Zusammenstellung der Porzellanzähne mit den verarbeiteten Glasurmassen. Die letzte Spalte gibt an, ob mikroskopisch nach vorhergegangener Einfärbung eine Haarrissigkeit feststellbar ist.

Versuch	Art des Zahnes	glasiert mit	Brenntemp.	Haarrissigkeit
1	Wienand-Röhrenzahn	Wienand Glasurmasse 980	975° C.	keine
2	Wienand-Schneidezahn	Wienand-Zahnfleischmasse 950	950° C.	keine
3	Wienand-Schneidezahn	Wienand-Zahnfleischmasse 1150	1150° C.	keine
4	Wienand-Frontzahn	Jenkins Masse	775° C.	Haarrisse
5	Vita Facette	Vita, leichtschm. Porzellan 930	930° C.	keine
6	Vita, Frontzahn	Jenkins Masse	775° C.	Haarrisse
7	Vitanormzahn	Vita, Wurzel- u. Glasurmasse 930	980° C.	keine
8	Vita, Frontzahn	Vita, Wurzel- u. Glasurmasse, Zahnfleisch	980° C.	keine
9	Wienand, Verodens Platinor	Vita, leichtschm. Porzellan 940	930° C.	keine
10	Vita, Orbis-Zahn	Wienand Glasurmasse 980	980° C.	keine
11	Vita, Vitacetten	Wienand Wurzelmasse 1150	1150° C.	Haarrisse
12	Wienand, Verodens Platinor	Vita, Wurzel- u. Glasurmasse 980	980° C.	keine
13	Vita Primodor	Jenkins Masse	775° C.	Haarrisse

Alle Präparate wurden dann 5 Minuten lang der Einwirkung einer 2%igen Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt. Nach erfolgter Chromsäure-Einfärbung Betrachtung unter dem Mikroskop. In Bezug auf die Haarrissigkeit erfolgte keine Änderung. Hieran anschließend wurden alle Präparate einseitig abgeschliffen, um eine möglichst ebene Fläche der Stelle zu bekommen, an der Porzellan und Glasurmasse zusammenstoßen. Um aus den Poren den beim Schleifen hineingeratenen Porzellanstaub zu entfernen, wurden die Präparate nochmals 5 Minuten lang der Einwirkung von HFl. ausgesetzt.

Das Bild, das sich jetzt unter dem Mikroskop dem Auge bietet, zeigt bei allen Präparaten, die keine Haarrissigkeit aufweisen, eine homogene Struktur und damit einen vollkommen gleichmäßigen Übergang von der Zahn- zur Glasurmasse.

Präparate, die Haarrisse aufzuzeigen haben, lassen eine deutliche Trennung der Glasur von der Grundmasse erkennen.

Eine Ausnahme bildet lediglich der 11. Versuch, und zwar insoweit, als hier trotz des Auftretens feinster Risse eine gleichmäßige Struktur auch in der Übergangszone zu bemerken ist.

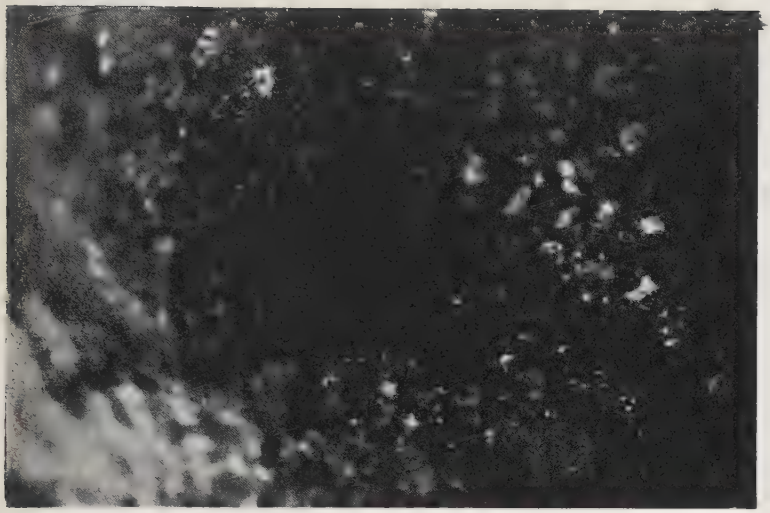
Eine dreimalige Wiederholung der Versuchsreihe ergab immer wieder dasselbe Bild.

Zusammenfassend kann also gesagt werden:

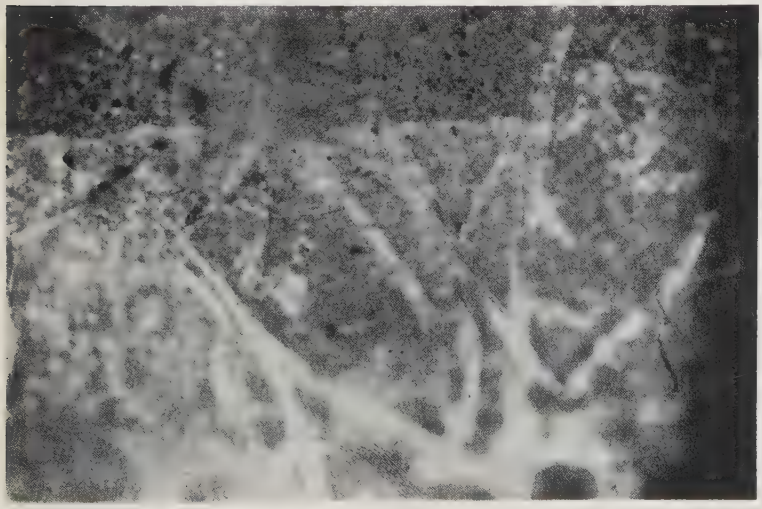
Wie die Versuche ergeben haben, können auch bei zahnärztlichen Porzellanen durch Dauerbeanspruchung Haarrisse auftreten, vor allem dann, wenn leicht oder hochschmelzende Glasuren einer anderen Herstellungsfirma auf den Zahn aufgebracht werden. Bei mittelschmelzenden Massen scheint dies nicht der Fall zu sein.

Die Gründe, die zur Haarrissigkeit führen, sind achtfacher Art:

1. Keine innige chemische Verbindung.
2. Verschiedenheiten der Ausdehnungskoeffizienten von Grund- und Glasurmasse.
3. Verschiedene Wärmeausdehnung der einzelnen Schichten.
4. Auftreten von Kühlspannungen. Die Glasur findet durch zu schnelles Abkühlen keine Zeit, das Gleichgewicht in sich selbst herzustellen.



Versuch 4: Vergrößerung 11mal, Starke Haarrissigkeit in der Glasuroberfläche.



Versuch 13: Vergrößerung 11mal, Schliffpräparat. Scharfe Trennung von Glasur und Zahn. Sehr viele kleine Haarrisse, die sich von der Glasur bis in die obersten Schichten des Zahnes erstrecken.

5. Aufnahme von Wasser, dadurch bedingt eine Volum-Zunahme.
6. Zu geringer SiO_2-Gehalt (Grenze liegt bei ungefähr 3 %).
7. Verhältnis von SiO_2 : Al_2O_3.
8. Molekulare Umwandlung des Porzellans, die bei gewöhnlichen Temperaturen vor sich geht.

Im Interesse einer sauberen und gediegenen Arbeit auf keramischem Gebiet dürfte es aber dennoch empfehlenswert sein, die Glasurmasse nur der Firma zu verwenden, die auch den Zahn in seiner handelsüblichen Form hergestellt hat.

Literaturnachweis

Bollenbach, H.: Über Rohglasuren mit besonderer Berücksichtigung der Steingutglasuren. Ber. d. dtsch. keram. Ges. 1928.

Brill: Leitfaden der zahnärztlichen Keramik.

Bredel, E. u. Dannheim: Alkalifreie Glasuren. Ber. d. dtsch. keram. Ges., Bd. 13.

Closkey: Zitiert nach Salmang.

Dralle, Keppeler: Die Glasfabrikation. 2. Aufl. 1926, Bd. 1.

Eisenberg: Referat D. Z. W. 1936, S. 862.

Falk, Karl: Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte.

Fehr, C. A.: Keramik für Zahnärzte.

— Moderne zahnärztl. Keramik. D. Z. W. 1929, Heft 1.

— Die Keramik in der allgemeinen Praxis. V. f. Z. 1931.

Felcher: Porzellanhandhabung. Referat: Fortschritte V/1929, II. Teil.

Glass von: Beitrag zur Geschichte, Herstellung und zu den Eigenschaften der künstlichen Zähne. Dissertation: München 1931.

Gill, J. R., San Francisco: Pacific Dent. Gaz. Nov. 1926.

— Journal of A. D. A. Febr. 1931. Pyrochemical reaction in the firing of porcelain.

— Stufeneinteilung bei Porzellankronen. Referat: M. f. Z. 1931.

Harkot, H.: Zeitschrift für angew. Chemie 1928.

— Keram. Rundschau 1928.

— Eine Methode zur Prüfung von Glasuren auf ihre Neigung zum Rissigwerden. Sprechsaal 47.

Hovestad, J. F.: Praktische Winke für Porzellanarbeiten in der Zahnheilkunde. Referat: Fortschritte 1932, II. Teil.

Ilg: D. Z. W. 1936, S. 333.

— D. Z. W. 1936, S. 359.

— D. Z. W. 1936, S. 1115.

— Z. R. 1934, S. 44.

— Z. R. 1935, S. 2143.

Pfaff, A. und Rath, W.: Versuche über Porzellanglasuren.

Pfaff, A.: Über den Einfluß reiner Gase auf Porzellanglasuren beim Glattbrennen.

Parmelee, Amblog, Navratil und Fessler: zitiert nach Salmang.

Klaffenbach, Arthur: M. f. Z. 1930.

Mellor, J. W.: Trans. Ceram. Society (England) XII.

Pukall, W.: Keramisches Rechnen, 4. Aufl.

Purdy, R. C. und Fox, H. B.: Trans. American. Ceramic Society IX.

Rieke, R. und Kunstmann: Über die Abhängigkeit der Wärmeausdehnung und der Entspannungstemperatur von Porzellanglasuren, von ihrer Zusammensetzung und deren Zusammenhang mit der Entstehung von Glasurrissen. Ber. d. dtsch. keram. Ges., Bd. 10.

Rieke, R. und Schade, W.: Über den Einfluß von Feldspat, Marmor und Magnesit sowie deren Brenntemperatur auf die Wärmeausdehnung, Elastizität und Biegefestigkeit von Steingutmassen und die zwischen Masse und Glasur auftretenden Spannungen. Ber. d. dtsch. keram. Ges., Bd. 13.

Rieke, R.: Der Einfluß der Zusammensetzung von Porzellan auf seine Eigenschaften. Ber. d. dtsch. keram. Ges., Bd. 3.

— Über einige physikalische Eigenschaften von Steingutglasuren. Ber. d. techn. wissenschaftl. Abteilung des Verbandes keram. Gewerbe in Deutschland. Jahrgang V/1919, H. 5.

Seger: Über Glasurfehler und deren Ursachen. Segers gesammelte Schriften, 2. Aufl.

Steger, W.: Neue Untersuchungen über die Wärmeausdehnung und Entspannungstemperaturen von Glasuren. Ber. d. dtsch. keram. Ges. 1927.

— Die Abhängigkeit der Spannungen unglasierter Waren von der Verteilung der Glasurbestandteile auf Fritte und Mühlversatz.

— Das Auftreten von Glasurrissen an keram. Waren im Muffelbrand. Ber. d. dtsch. keram. Ges., Bd. 13.

Schurecht, G. H.: Methods for testing crazing of glaces caused by inceases in size of ceramic bodies. Publication in Journal of the American Ceramic Society. Vol. 11/1928.

Schurecht, G. H. und Pole, C. R.: Method of measuring strains between glaces and ceramic bodies. Publication: Journal of the American ceramic Society. Vol. 13/1930.

Trautmann, K.: Zur Frage der Wasserdehnung von Steingut. Ber. d. dtsch. keram. Ges., Bd. 13.

Wright, E. P.: A study of the absorption of two earthenware bodies and their resistance to crazing in the steam test. Journal of the American ceramic Society 12.

Drum, Walter: Lehrbuch der Dentalkeramik.

Bezeichnungen der Abkürzungen der deutschen Zeitschriften:

D. Z. W. = Deutsche zahnärztliche Wochenschrift.
Z. R. = Zahnärztliche Rundschau.
M. f. Z. = Monatszeitschrift für Zahnheilkunde.
V. f. Z. = Vierteljahresschrift für Zahnheilkunde.

Lebenslauf

Am 10. Februar 1913 wurde ich als Sohn des Oberbausekretärs Christian Sames und seiner Ehefrau Minna, geb. Wilhelmi, in Darmstadt geboren.

Nach dreijährigem Besuch der Volksschule trat ich dann in das Reformrealgymnasium zu Darmstadt über und bestand dort im Jahre 1932 mein Abitur. Meine Immatrikulation als Student der Zahnheilkunde erfolgte im Sommersemester desselben Jahres an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt a. M. Dort bestand ich auch am Ende des Wintersemesters 1935/36 mein Staatsexamen und erhielt dann am 22. Mai 1936 die zahnärztliche Approbation.

An dieser Stelle ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozent Dr. Thielemann für die Überlassung der Arbeit und für seine Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Frankfurt a. M., 16. Juni 1939.

Erwin Sames.